

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-263981

(43) 公開日 平成4年(1992)9月18日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00		B 8305-2H		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-45477	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)2月19日	(72) 発明者	篠田 勝俊 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	雫子牟田 等 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	長谷川 隆文 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 記録用フィルム、記録方法、および記録物

(57) 【要約】

【目的】 インクジェット方式を代表とする染料性のインクを用いた記録方式によって、鮮明で、光沢性、耐候性に優れた記録物を得る。

【構成】 透明基材上にアルミナ水和物層を設け、その上層に、酸化チタンまたは酸化亜鉛あるいは酸化チタンとシリカの混合物からなる不透明多孔質層を設けた記録用フィルムであって、不透明度が70%以上であることを特徴とする記録用フィルム。不透明多孔質層側から印刷し、透明基材を通して画像を見る。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基材上にアルミナ水和物層を設け、その上層に不透明多孔質層を設けた記録用フィルムであって、フィルム全体の不透明度が70%以上であることを特徴とする記録用フィルム。

【請求項2】アルミナ水和物層と不透明多孔質層の中間に、溶媒吸収層を設けたことを特徴とする請求項1の記録用フィルム。

【請求項3】請求項1または請求項2の記録用フィルムの不透明多孔質層を通してアルミナ水和物層に色素を定着させる記録方法。

【請求項4】透明基材上に色素が定着したアルミナ水和物層が存在し、その上層に不透明多孔質層を設けた記録物であって、透明基材を通して色素が定着したアルミナ水和物層の画像を観察するようにした記録物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、記録用フィルム、特にインクジェット方式に適した記録用フィルムおよび記録方法、記録物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、1/2 インチビデオや電子スチルカメラの普及、あるいはコンピュータの普及とともに、これらの画像を紙面等に記録するためのハードコピー技術が急速に発達した。これらハードコピーの究極の目標は銀塩写真であり、とくに、色再現性、画像密度、光沢、耐候性などをいかに銀塩写真に近づけるかが、開発の課題となっている。ハードコピーの記録方式には、銀塩写真によって画像を表示したディスプレイを直接撮影するもののほか、昇華型熱転写方式、インクジェット方式、静電転写型を各社各様の方式でカラー化した方式など多種多様である。このうちインクジェット方式は、装置が比較的小型であり、ランニングコストも低い等の利点を有し、昇華型熱転写方式等とともにハードコピー方式の主流と見られている。

【0003】しかしながらインクジェット方式は、光沢のある画像を得にくい欠点を有し、昇華型熱転写方式などに一歩譲る状況であった。また耐光性についても、基材に染料を用いているため問題を有しており、銀塩写真代替としては不満の残るものであった。

【0004】本発明者らは、すでに特開平2-276671号において、透明な基材上にアルミナ水和物層と多孔質シリカ層を設けることを特徴とする記録用フィルムを提案した。このフィルムではシリカ層の側から、インクジェット方式などで印字することによりアルミナ水和物層中に画像を形成し、この画像を透明な基材を通して印字した面の裏側から見る事ができる。この場合、透明な基材によって画像を保護できるので、優れた光沢と耐候性を達成できる。

【0005】

2

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この記録用フィルムは透明性が比較的高く、そのままでは明瞭な画像を見ることができない場合があった。本発明は、インクジェット方式により、色濃度が高くかつ優れた光沢と耐候性を有する記録物を得ることのできる記録用フィルムを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、透明基材上にアルミナ水和物層を設け、その上層に不透明多孔質層を設けた記録用フィルムであって、フィルム全体の不透明度が70%以上であることを特徴とする記録用フィルムを提供するものである。

【0007】本発明のフィルムでは、アルミナ水和物層上に設けた不透明多孔質層側からインクジェット方式などによって印刷を行うと、アルミナ水和物層の優れた吸着性によって、インク中の染料は不透明多孔質層を通過しアルミナ水和物層に到達する。透明基材側から観察すると不透明多孔質層を背景とした、アルミナ水和物層上の画像が得られる。このような方法で得られた画像は透明基材によって、機械的接触や、光、外部環境等から保護されており、さらに基材に光沢を有するものを選択すれば、そのままそれが画像の光沢となり、特にインクジェット方式の場合、その欠点であった光沢性を大きく改善できる。

【0008】この記録用フィルムは、観察側から光を当てて、反射光によって像を観察する場合に、明瞭な画像を見ることができただけでなく、記録用フィルムの背後に光源を配置し、透過光によって画像を観察する場合にも、光源自体が透けて見えないので、均質な画像が得られる。

【0009】本発明において、透明基材は特に限定されないが、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルジアセテート等のポリエステル、ポリカーボネート、あるいはETFE等のフッ素系樹脂など種々のプラスチック、あるいは、各種のガラスを使用することができる。また、アルミナ水和物層の接着強度を向上させる目的で、これらの基材にコロナ放電処理やアンダーコート等を行なうこともできる。

【0010】本発明に用いるアルミナ水和物にはインクをよく吸収、定着することなどから、擬ペーマイト(AlO(OH))が好ましい。アルミナ水和物層は、その細孔構造が実質的に半径が10~100 Åの細孔からなり、細孔容積が0.3~1.0cc/gである場合は、十分な吸収性を有しかつインク受容層の透明性もあるので好ましい。アルミナ水和物層の透明性が高い場合は、色濃度が高く鮮明な画像が得られるので好ましい。さらに望ましくはインク受容層の平均細孔半径が30~100 Åでありその平均細孔半径の±10 Åの半径を有する細孔の容積が全細孔容積の45%以上である場合、特に定着性と透明性の両立の観点から好ましい。なお、本発明における細孔半径分布の測

定は、窒素吸脱着法による。

【0011】アルミナ水和物層の厚さは適宜選択されるが、一般には1~100  $\mu\text{m}$ を採用するのが好ましい。アルミナ水和物層の厚さが1  $\mu\text{m}$ に満たない場合は効果が発現し難く、100  $\mu\text{m}$ を超える場合は、透明性や強度が低下するおそれがあるので好ましくない。

【0012】基材上にアルミナ水和物層を設ける手段は、例えば、アルミナ水和物にバインダーを加えてスラリー状とし、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーターなどを用いて塗布し、乾燥する方法を採用することができる。アルミナ水和物としては、ゾル状のペーマイトを用いると容易に平滑な層が得られるので好ましい。バインダーとしては、でんぶんやその変性物、ポリビニルアルコールおよびその変性物、SBRラテックス、NBRラテックス、ヒドロキシセルロース、ポリビニルピロリドン等の有機物を用いることができる。

【0013】本発明において、不透明度はJIS P 8138で定義する。すなわち、記録用シートの裏面に白色と黒色の標準板を置いて、反射色濃度計（コニカPD A-45）を用いてそれぞれ反射色濃度を測定する。そして、 $D = \log(1/R)$ の関係から反射率を求める（D：反射色濃度、R：反射率）。これをJIS P 8138に適用して、%を単位とする不透明度を求める。

【0014】本発明の記録用フィルムの不透明度は70%以上である必要がある。不透明度は70%に満たない場合は、反射光で画像を見る場合には裏当てをししないと鮮明な画像にならず、また透過光で見る場合には光源自体が透けて見えるので不適当である。不透明度は、用途によって最適な値が異なるが、70%以上の不透明度を有することによって背後の直接的な影響を除くことが可能である。不透明度が85%以上の場合は、さらに好ましい。反射光によって像を観察する場合は、まったく不透明層が実施的にまったく光を透過しなくてもさしつかえないが、背後に光源を配置し、透過光によって像を観察する場合は、不透明度が95%以下であることが好ましい。

【0015】本発明では、不透明多孔質層は一般には白色であることが望ましいが、用途によっては特定の色に着色した層とすることも可能である。また、白色層を採用する場合は、蛍光増白剤などの添加も有効である。

【0016】不透明多孔質層の材質は、特に限定されないが、ベンゾグアナミン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉛等の、有機あるいは無機の粒子を含むものが好ましく用いられる。その表面電荷が中性または陰性の場合、インク中の色素を吸着しにくいので、特に望ましい。また、上記粒子そのものは必ずしも多孔質である必要はなく、層を形成する際に、粒子間に空隙を形成してもよい。

【0017】不透明多孔質層として酸化チタンを用いる

場合は、インクの染料の透過性がよく、かつ不透明度も高いので特に好ましい。酸化チタンとしては、ルチル型、アナターゼ型ともに用いることができる。また、酸化チタンに加え、多孔質シリカを混合することによって、特に大量のインクを用いる機械の場合に好ましく用いることができる。

【0018】本発明では、アルミナ水和物層と不透明多孔質層の中間に溶媒吸収層を設けることによって、より解像度、色濃度に優れた画像を得ることが可能である。この溶媒吸収層としては、各種の多孔材料が使用可能であるが、特に透明性に優れ、吸収容量も優れていることから多孔質シリカを用いることが望ましい。

【0019】これら不透明多孔質層、溶媒吸収層とも、塗布量は印字装置の規格（特に単位面積当りのインク量）によって適宜選択されるが、一般には1~100  $\mu\text{m}$ の間が適当である。その塗工方法としては、アルミナ水和物層と同様な方法が可能である。

【0020】本発明の記録用フィルムに適した記録方式は、インクジェット方式を代表とした、染料を含むインクを用いる方式一般であり、各種プリンター、複写機、ビデオプリンターなどに用いられる。また、必ずしもハードとして形をなした物でなくともよく、例えばサインペンの様なものの手書きにも用いることが可能である。インクは、水性油性いずれにも使用できる。

【0021】

【実施例】【実施例1】アルミナゾル（触媒化成社製、カタロイドAS-3）5重量部（固形分）にポリビニルアルコール1重量部（固形分）を加えて、さらに水を加えて固形分約10重量%の塗工液を調整した。この塗工液を、コロナ放電処理を施したポリエチレンテレフタレート（厚さ100  $\mu\text{m}$ 、帝人製 タイプO）からなるシート状の基材の上に、バーコーターを用いて乾燥時の膜厚が10  $\mu\text{m}$ になるように塗布、乾燥した。この上層に、酸化チタン粉末（ルチル型）とPVAの混合スラリー（固形分比5：1、総固形分30重量%）を、バーコーターを用いて乾燥時の膜厚が30  $\mu\text{m}$ となるよう塗布・乾燥し記録用フィルムを得た。

【0022】【実施例2】アルミナゾル（触媒化成社製、カタロイドAS-3）5重量部（固形分）にポリビニルアルコール1重量部（固形分）を加えて、さらに水を加えて固形分約10重量%の塗工液を調整した。この塗工液を、コロナ放電処理を施したポリエチレンテレフタレート（厚さ100  $\mu\text{m}$ 、帝人製 タイプO）からなるシート状の基材の上に、バーコーターを用いて乾燥時の膜厚が10  $\mu\text{m}$ になるように塗布、乾燥した。この層は、X線回折により擬ペーマイトであることが確認された。この上層に、多孔質シリカ（カーブックス#80、シオノギ製薬社製）と酸化チタン粉末（ルチル型）とPVAの混合スラリー（固形分比10：5：1、総固形分15重量%）を、バーコーターを用いて乾燥時の膜厚が20  $\mu\text{m}$ と

なるよう塗布・乾燥し記録用フィルムを得た。

【0023】【実施例3】アルミナゾル（触媒化成社製、カタロイドAS-3）5重量部（固形分）にポリビニルアルコール1重量部（固形分）を加えて、さらに水を加えて固形分約10重量%の塗工液を調整した。この塗工液を、コロナ放電処理を施したポリエチレンテレフタレート（厚さ100 $\mu$ m、帝人製 タイプO）からなるシート状の基材の上に、バーコーターを用いて乾燥時の膜厚が10 $\mu$ mになるように塗布、乾燥した。この上層に、  
10 多孔質シリカ（カーブレックス#80、シオノギ製薬社製）とPVAの混合スラリー（固形分比15:1、総固形分量15重量%）を、バーコーターを用いて乾燥時の膜厚が20 $\mu$ mとなるよう塗布・乾燥した。さらにその上層に、酸化チタン粉末（ルチル型）とPVAの混合スラリー（固形分比5:1、総固形分量30重量%）を、バーコーターを用いて乾燥時の膜厚が5 $\mu$ mとなるよう塗布・乾燥し記録用フィルムを得た。

【0024】【実施例4】酸化チタン粉末に代えて、酸化亜鉛粉末を用いた以外は、すべて実施例3と同様にして、記録用フィルムを得た。

【0025】上記4種の記録用フィルムについて、不透明度と60°光沢度を測定した。結果を表1に示す。次に、キャノン社製インクジェットプリンターFP-510によって黒色インクを印刷した。いずれも良好な画像が得られ、その黒色色濃度は表1のとおりである。またこれらの印字物の耐光性を紫外線フェードメーターによって検討したところ、市販のコート紙に比べ抗退色性に優れていた。

【0026】

【表1】

実施例	不透明度 (%)	60° 光沢度	黒色色濃度
1	95	150 >	1.95
2	93	150 <	1.98
3	92	150 <	2.03
4	89	150 <	2.01

【0027】【比較例】酸化チタン粉末を塗布しないこと以外は、実施例3と同様にして、ポリエチレンテレフタレート上に擬ペーマイト層10 $\mu$ m、さらにその上層に多孔質シリカ層20 $\mu$ mを有する記録用フィルムを得た。このフィルムの不透明度は、50%であった。

【0028】

20 【発明の効果】本発明の、記録用フィルムは、不透明多孔質層を背景とした、アルミナ水和物層上の画像が得られる。この画像は透明基材によって、機械的接触や、光、外部環境等から保護されており、さらに基材に光沢を有するものを選択すれば、そのままそれが画像の光沢となり、特にインクジェット方式の場合、その欠点であった光沢性を大きく改善できる。